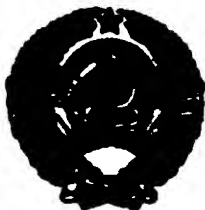


71403 D/39	E17	ASBA-23 04.79 *SU-793-972	E(10-J2C3) N(5-A)	314
AS USSR BASHKIR CHE 23.04.79-SU-775069 (07.01.81) C07c-02/22 Higher alpha-olefin dimerisation - using mixt. of tetraalkoxy or benzyloxy zirconium and dialkoxy aluminium chloride				
23.04.79 as 775069 (1511VE) Dimers of higher (8-10C) linear alpha-olefins by dimerisation of the corresp. alpha-olefins, using complex catalyst comprising Zr (OR) <sub>4</sub> , (where R is Et, Bu, benzyl (PhCH <sub>2</sub> ), and AlR' <sub>2</sub> Cl, (where R' is Et, Bu in 1:(9-25) molar ratio respectively at 20-200 deg.C. Benzene, toluene, or methylene chloride were used as solvents. These cpds. are used in petrochemical industry to obtain detergents capable of undergoing bio-degradation, emulsifiers, higher mercaptans and lubricants. (3pp) <b>Example</b> A soln. contg. 0.383g Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> and 1.7g AlEt <sub>2</sub> Cl in 20 ml. toluene and 84g hexene-1 was placed in autoclave filled with Ar, and the mixt. was stirred for 48h. at 20 deg.C The catalyst was decomposed with alcohol and the prods. were distilled in vacuo. The molecular mass was detnd. by mass spectrometry. The yield of dodecenes was 70%, b.p. 80-85 deg.C. at 5mm. Hg.p. Depending on the quant. of catalyst temp. and time of the reaction, other prods. obtd. analogously were: octadecene, hexadecene, eicosene, decene-1. Bul. 1/7.1.81.				

BEST AVAILABLE COPY



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 23.04.79 (21) 2775069/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.01.81 Бюллетень № 1

Дата опубликования описания 07.01.81

(11) 793972 ✓✓

2

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 07 С 2/22

(53) УДК 661.715.  
.33(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

У.М. Джемилев, О.С. Вострикова, А.Г. Ибрагимов,  
Г.А. Толстикова и В.Д. Бутеев

U.M. DZHEMILEV U.M., VOSTRIKOVA O.S., IBRAGIMOV A.G.

(71) Заявитель

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

~~CATALYTIC SYNTHESIS OF C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ALPHA-OLEFINS~~

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕРОВ ВЫСШИХ ЛИНЕЙНЫХ  
α-ОЛЕФИНОВ C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>

~~FOR USE IN MANUFACTURE OF BIO-DEGRADING DET  
AND LUBRICANTS.~~

Настоящее изобретение относится к нефтехимическому синтезу, в частности, к способу получения димеров высших α-олефинов.

Продукты димеризации высших α-олефинов представляют интерес для получения синтетических моющих средств, в частности, детергентов, способных подвергаться биологической деструкции, эмульгаторов, высших меркаптанов, пластификаторов, смазочных масел и других ценных веществ.

Известен способ димеризации высших α-олефинов в жидкой фазе в присутствии кислотного катализатора например серной кислоты [1].

Недостатком способа является то, что димеризация олефинов на кислотных катализаторах приводит к сложной смеси продуктов, так как первичные продукты вступают в побочные реакции полимеризации и изомеризации.

Наиболее близким к предлагаемому способу по своей технической сущности является способ получения димеров высших линейных α-олефинов путем димеризации соответствующих α-олефинов в присутствии комплексного ката-

лизатора - смеси бис-(циклооктадиен-1,5)-никеля и гексафторацетилацетона при температуре 50-100°C в среде инертного растворителя, например, в бензоле или толуоле [2].

Недостатком способа является низкий выход димеров вследствие низкой конверсии исходного α-олефина, так, конверсия гексана-1 после 1 ч реакции при 100°C составляет всего 8,5 %, а α-олефины выше C<sub>9</sub> практически не димеризуются.

Целью изобретения является увеличение выхода продукта за счет повышения конверсии исходных α-олефинов.

Поставленная цель достигается настоящим способом получения димеров высших линейных α-олефинов C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> путем димеризации соответствующих α-олефинов в присутствии смеси алкоголята циркония, общей формулы  $Zr(OR)_2$ , где R - этил, бутил, бензил, и алюминийорганического соединения, общей формулы  $AlR'_2Cl$ , где R' - этил, бутил, при мольном соотношении алкоголята циркония и алюминийорганического соединения 1:(9-25) при температуре 20-200°C.

BEST AVAILABLE COPY

71403 D

1511

Процесс согласно способу можно проводить в среде инертного углеводородного растворителя, например, бензоле, толуоле, хлористом метиле.

**Пример 1.** В автоклав, продутый аргоном, помещали раствор 0,383 г (1 ммоль)  $Zr(OC_4H_9)_4$  и 1,7 г (15 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в 20 мл толуола, 84 г (1 моль) гексена-1 и перемешивали при температуре 20°C 2 с. Затем катализатор разлагали спиртом, продукты реакции анализировали методом ГХХ, выделяли перегонкой в вакууме, молекулярную массу определяли масс-спектрометрически.

Получено 58,8 г (70%) додеценов т.кип. 80-85°/5 мм рт.ст., т.е. 168.

Конверсия гексена-1 70%, селективность по додеценам 100%.

**Пример 2.** В автоклав помещали 0,30 г (1,1 ммоль)  $Zr(OC_2H_5)_4$ , 1,12 г (10 ммоль)  $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ , 44 г (1 моль) гексена-1 и перемешивали при 60°C 1 ч.

После вышеописанной обработки получено 60 г додеценов и 7,2 г октадеценов.

Конверсия гексена-1 80%, селективность по додеценам 89%.

**Пример 3.** В автоклав помещали раствор 0,4 г (0,8 ммоль)  $Zr(OC_2H_5)_4$  и 2,8 г (25 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в 10 мл бензола и 128 г (1 моль) октана-1 и нагревали 5 ч при 100°C. Получено 75 г (58%) гексадеценов (т.кип. 105-110°/3 мм. рт.ст. т/е 256) и 8,2 г тримеров.

Конверсия октана-1 65%, селективность по гексадеценам 90%.

**Пример 4.** В колбу, предварительно продутую аргоном, помещали 100 мл толуола, 140 г (1 моль) децена-1, 0,383 г (1 ммоль)  $Zr(OC_4H_9)_4$  и 1,4 г (12 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и кипятили с обратным холодильником 8 ч. Получено 85,4 г (61%) эйкозенов (т.кип. 148-150°/1 мм рт.ст. т/е 280).

Конверсия децена-1 61%, селективность по димерам 100%.

**Пример 5.** В автоклав помещали 140 г (1 моль) децена-1, 0,383 г (1 ммоль)  $Zr(OC_4H_9)_4$ , 1,4 г (12 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и нагревали при 180°C 6 ч.

Получено 98 г (70%) эйкозенов и 4,9 г (3,5%) полимерного продукта.

Конверсия децена-1 73,5%, селективность по димерам 96%.

**Пример 6.** В автоклав в токе аргона помещали 140 г (1 моль) децена-1, 0,383 г (1 ммоль)  $Zr(OC_4H_9)_4$ , 1,4 г (12 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и нагревали в течение 5 ч при 200°C.

Получено 77 г (55%) эйкозенов и 14 г (10%) полимерного продукта.

Конверсия децена-1 58%, селективность по димерам 84%.

**Пример 7.** В автоклав в токе аргона помещали 30 мл хлористого метилена, 84 г (1 моль) гексена-1, 0,38 г (1 ммоль)  $Zr(OC_4H_9)_4$ , 1,4 г (12 ммоль)  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и нагревали при 40°C в течение 3 ч.

Получено 54,5 г додецена.

Конверсия гексена-1 64,8%, селективность по додеценам 100%.

#### Формула изобретения

1. Способ получения димеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_6 - C_{10}$  путем димеризации соответствующих  $\alpha$ -олефинов в присутствии комплексного катализатора, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода продукта, в качестве комплексного катализатора используют смесь алкоглята циркония, общей формулы  $Zr(OR)_4$ , где R - этил, бутил, бензил и алюминийорганического соединения, общей формулы  $AlR'_2Cl$ , где R' - этил, бутил, при мольном соотношении алкоглята циркония и алюминийорганического соединения 1:(9-25) при температуре 20-200°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят в среде инертного углеводородного растворителя.

45

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3109869, кл. 260-683, 15, опублик. 1958.

2. Патент США № 4069273, кл. C 07 C 3/10, опублик. 1978, (прототип).

Составитель Н. Кыриллова  
Редактор Н. Потапова Техред Е. Гавриленко Корректор О. Билак

Заказ 9462/1

Тираж 452

Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент" г. Ужгород, ул. Проектная, 4

714030

BEST AVAILABLE COPY